

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

J:062 U.S. PTO  
09/652010  
08/31/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 9月29日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第277456号

出 願 人  
Applicant (s):

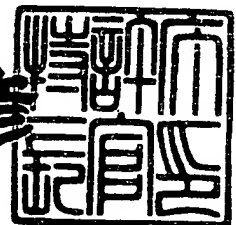
株式会社東芝

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2000年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025035

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Katsuyuki NAITO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: RECORDING MEDIUM, RECORDING APPARATUS AND RECORDING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	11-277456	September 29, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak  
Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850



【書類名】 特許願

【整理番号】 13A9950021

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 記録媒体、記録装置および記録方法

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

    【氏名】 内藤 勝之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

    【氏名】 稗田 泰之

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100083161

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 外川 英明

    【電話番号】 03-3457-2512

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010261

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録媒体、記録装置および記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、前記基板上に形成されかつ電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する記録層と、前記記録層上に形成されかつ光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する光導電層とを具備することを特徴とする記録媒体。

【請求項 2】 前記基板と前記記録層との間に、前記基板上に形成される導電層と、前記導電層上に形成される絶縁層とを含むことを特徴とする請求項 1 記載の記録媒体。

【請求項 3】 基板と、前記基板上に形成される導電層と、前記導電層上に形成されかつ光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する光導電層と、前記光導電層上に形成されかつ電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する記録層とを具備することを特徴とする記録媒体。

【請求項 4】 前記記録層が、複数の電荷蓄積領域と、複数の電気絶縁性領域とを有することを特徴とする請求項 1 または 3 記載の記録媒体。

【請求項 5】 基板と、光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域及び電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する光導電・記録層とを具備し、前記光導電・記録層が基板上に形成されることを特徴とする記録媒体。

【請求項 6】 前記基板と前記光導電・記録層との間に、前記基板上に形成される導電層と、前記導電層上に形成される絶縁層とを含むことを特徴とする請求項 5 記載の記録媒体。

【請求項 7】 前記光導電領域は、導電性が光の強度に対して非線形的に変化する材料を用いることを特徴とする請求項 1、3 または 5 記載の記録媒体。

【請求項 8】 請求項 1、3 または 5 記載の記録媒体に光を照射し電圧を印加することにより電荷を注入することを特徴とする記録方法。

【請求項 9】 照射する前記光が近接場光であることを特徴とする請求項 8 記載の記録方法。

【請求項 10】 請求項 1、3 または 5 記載の記録媒体に光を照射し電圧を印加することにより電荷を注入する記録手段を具備することを特徴とする記録装置。

【請求項 11】 前記記録手段で注入される前記電荷を検出する再生手段を具備することを特徴とする請求項 10 記載の記録装置。

【請求項 12】 照射する前記光が近接場光であることを特徴とする請求項 10 記載の記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録媒体、記録装置および記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報化社会において、増大の一途を辿る情報量に対応した、従来より飛躍的に記録密度の高い記録方法や、それに基づく記録装置の出現が待望されている。

【0003】

記録密度の高い記録方法として期待されている、光記録を実現する技術としては、光を熱として利用するヒートモード記録と、熱に変換しないで記録するフォトンモード記録がある。ヒートモード記録は光磁気記録や相転移記録などで現在実用化されている。

【0004】

ヒートモード記録で記録密度の向上を図るために、光の波長よりも小さい微小スポットが形成できる Near-field Scanning Optical Microscope (NSOM) を用いた技術が提案されている。たとえば、Betzigらは、Arイオンレーザの出力をNSOM探針によりCo/Pt多層膜に照射し、光磁氣的に情報の記録・再生を試み、直径約60nmの記録パターンの形成を報告している (Appl. Phys. Lett. 61, 142 (1992))。

【0005】

また、Hosakaらは、半導体レーザの出力をNSOM探針により、膜厚約30nmの $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜に照射して相変化させ、直径約50nmの記録パターンの実現を報告している (Thin Solid Films 273, 122 (1996), J. Appl. Phys. 79, 8082 (1996))。

【0006】

しかし、これらの方法では、熱の拡散により記録スポットが大きくなるうえに、必要エネルギーが大きいため、スポット径が10nm程度になる $\text{terabits/cm}^2$ オーダーの記録密度には対応できないと予想される。

【0007】

これに対して、特開平7-254153号公報には有機色素の相変化を用いて、蛍光を読み出す記録媒体が開示されている。この記録媒体では、熱伝導性の低い有機色素分子を用いることにより、記録スポットをより小さくできる。しかし、この方法でもスポット径が10nm程度になる $\text{terabits/cm}^2$ の記録密度を実現することは困難である。また、非晶質領域が結晶領域と接しているため、非晶質領域が結晶化しやすく、記録が破壊されやすい。さらに相変化媒体は均一な媒体であるため、結晶領域と非晶質領域とで信号強度の差が小さく、ノイズが大きい。

【0008】

フォトクロミック化合物を用いたフォトンモード記録の均一媒体でも、同様なノイズの問題がある。

【0009】

一方、特開平8-45122号公報には、有機色素分子からなる約10～約100nm径のドット状（ドメイン構造）の記録領域を形成し、その記録領域に電荷を注入することにより、記録を行う記録媒体が開示されている。この記録媒体では、1つのドットが記録単位となるので、記録密度を上げることができる。しかし、この記録媒体では、記録単位となるドットの大きさや配置を均一にすることが困難であり、しかも形成されたドットの大きさや配置が経時的に変化しやすい。また、電荷の注入や排出の際に電極が接触するため記録媒体の全面を平坦に

することが必要であるが、平坦化が困難であり、平坦化するために上部に保護膜を設置すると電荷注入や排出の際に高電圧が必要となる。

【0 0 1 0】

よって現在のところ、超高密度記録の可能な記録媒体は実現されていない。

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、実用的には、超高密度記録が可能な記録媒体はいまだ実現していない。超高密度記録が可能な記録媒体では、電荷を注入、排出する際に電極が接触するために、記録媒体表面が平坦化されている必要があるが、平坦化が困難であり、平坦化するために上部に保護膜を設置すると電荷注入や排出の際に高電圧が必要となる。

【0 0 1 2】

この事に鑑み、本発明の目的は、高電圧をかけなくても超高密度記録が可能となる、記録媒体、記録装置および記録方法を提供することにある。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明の第 1 は、基板と、基板上に形成されかつ電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する記録層と、記録層上に形成されかつ光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する光導電層とを具備することを特徴とする記録媒体を提供する。

【0 0 1 4】

本発明の第 1 では、基板と記録層との間に、基板上に形成される導電層と、導電層上に形成される絶縁層とを含んでも良い。

【0 0 1 5】

本発明の第 2 は、基板と、基板上に形成される導電層と、導電層上に形成されかつ光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する光導電層と、光導電層上に形成されかつ電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する記録層とを具備することを特徴とする記録媒体を提供する。

【0 0 1 6】



本発明の第 1 または第 2 では、記録層が、複数の電荷蓄積領域と、複数の電気絶縁性領域とを有しても良い。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 は、基板と、光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域及び電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する光導電・記録層とを具備し、光導電・記録層が基板上に形成されることを特徴とする記録媒体を提供する。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 3 では、基板と光導電・記録層との間に、基板上に形成される導電層と、導電層上に形成される絶縁層とを含んでも良い。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1、第 2 または第 3 の記録媒体において、光導電領域は、導電性が光の強度に対して非線形的に変化する材料を用いても良い。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 4 は、本発明の第 1、第 2 または第 3 の記録媒体に光を照射し電圧を印加することにより電荷を注入することを特徴とする記録方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 4 では、照射する光が近接場光であっても良い。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 5 は、本発明の第 1、第 2 または第 3 の記録媒体に光を照射し電圧を印加することにより電荷を注入する記録手段を具備することを特徴とする記録装置を提供する。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 5 では、記録手段で注入される電荷を検出する再生手段を具備しても良い。

【 0 0 2 4 】

また本発明の第 5 では、照射する光が近接場光であっても良い。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態を図面を参照しつつ詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

(第 1 の実施形態)

まず、本発明の第 1 の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断面図を図 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

本実施形態の記録媒体は、図 1 のように、基板 1 1 と、基板 1 1 上の導電層 1 2、導電層 1 2 上の絶縁層 1 3、絶縁層 1 3 上の電荷蓄積領域 1 4 と電気絶縁性領域 1 5 から成る記録層 1 6 と、記録層 1 6 上の光導電層 1 7 から成る。

【 0 0 2 7 】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について、製造方法に沿って説明する。

【 0 0 2 8 】

まず基板 1 1 は、光学研磨された直径約 1 2 0 m m、厚さ約 1 . 2 m m のガラスディスクを用い、この基板 1 1 上に導電層 1 2 として A l 膜を約 2 0 0 n m の膜厚となるよう蒸着する。その上に絶縁層 1 3 として S i O <sub>2</sub> 膜を約 2 0 0 n m の膜厚となるようスパッタする。

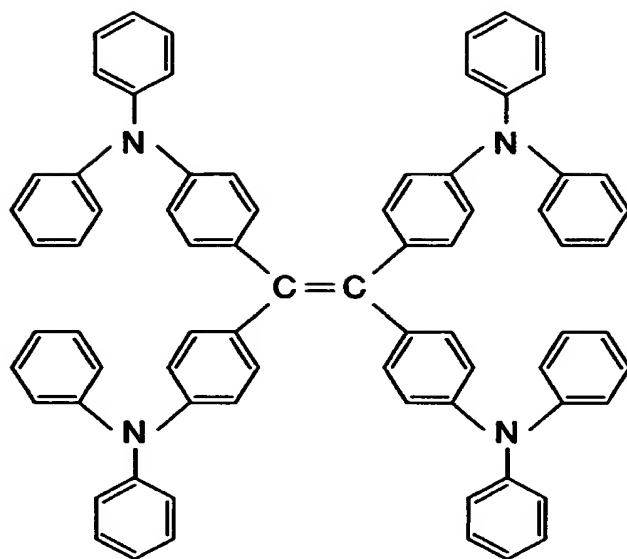
【 0 0 2 9 】

そしてこの上に、電子線レジストとしてポリジイソブチルフマレートを厚さ約 5 0 n m でスピンコートし、E B 描画装置を用いて電子線を照射し、直径約 3 0 n m の円領域を中心が約 5 0 n m 間隔ごととなるようにする。これをエタノールで現像し、電気絶縁性領域 1 5 とする。

【 0 0 3 0 】

次に、絶縁層 1 3 上の全面に下記（化 1）で示されるドナー性の有機色素分子を蒸着する。このドナー性の有機色素分子は、電気絶縁性領域 1 5 上、つまり凸部にも、その周りの凹部にも蒸着されるが、蒸着後、窒素雰囲気中約 8 0 度で約 1 時間加熱することにより、この有機色素分子は電気絶縁性領域 1 5 の周りの凹部に流れ込み、電荷蓄積領域 1 4 が形成され、記録層 1 6 となる。その上に、下記（化 2）で示される物質から成る光導電層 1 7 をスピンコートし、厚さ約 5 0 n m の膜を得る。

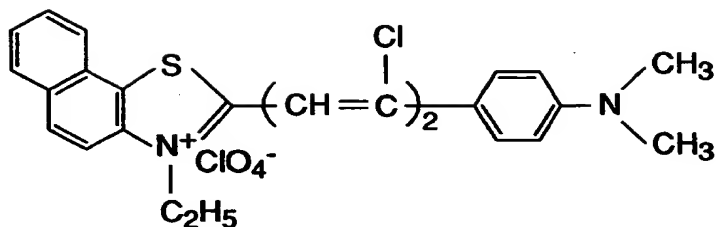
【化 1】



(化1)

【0031】

【化 2】



(化2)

【0032】

次に、この記録媒体に対して、図2で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー23、光ファイバー24を用い、また電圧印加手段として、電極25を用いる。また再生手段としては微小FETセンサーヘッド28を用いる。なお、図2の拡大図に示すように、光ファイバー24の先端部分は細くなっており、

開口部 27 が設けられている。なお、記録手段は消去手段も兼ねている。

【0033】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 4000 rpm で回転させながら、波長約 620 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介してこの光ファイバー 24 の細くした先端の直径約 30 nm の開口部 27 から、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射する。近接場光を照射することにより、絶縁体である光導電層 17 の、近接場光を照射された部分の導電性が増加し、近接場光の照射と同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 10 V 印加して、電荷を記録層 16 に注入する。光ファイバー 24 と電極 25 はマウント 26 により固定されている。上述のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

【0034】

次に再生を行う。記録媒体 22 に注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で直接読み出す。そして約 80 度で約 1 週間放置後、再び注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷量は、約 1 週間前と比べ約 5 % の低下が見られたが、約 30 dB の S/N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

【0035】

次に消去を行う。モーター 21 を用いて、記録媒体 22 を約 4000 rpm で回転させながら、半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介して、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 -3 V 印加して、電荷を記録層 16 から排出する。微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

【0036】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒

体 2 2 に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい情報に応じた、 $-3\text{ V}$ （電荷の排出）と $10\text{ V}$ （電荷の注入）の電圧パルスを経極 2 5 によって印加することによりオーバーライトが可能となる。

## 【 0 0 3 7 】

本実施形態の記録媒体 2 2 は、光導電層 1 7 が記録層 1 6 の上部にあるため、記録媒体 2 2 の平坦化が容易であり、また光導電層 1 7 は記録層 1 6 の保護膜や潤滑膜を兼ねることができる。光導電層 1 7 としては、光照射時には十分な導電性を、また光非照射時には十分な絶縁性を必要とすることから、膜厚は約 $5\sim$ 約 $100\text{ nm}$ 程度であることが好ましい。約 $5\text{ nm}$ 以下では絶縁性が不足する可能性が、また約 $100\text{ nm}$ 以上では導電性が不足する可能性がある。また、記録層 1 6 としては、十分な電荷量の蓄積が必要であるとともに、分解能も必要とすることから、膜厚は約 $10\sim$ 約 $100\text{ nm}$ 程度であることが好ましい。約 $10\text{ nm}$ 以下では蓄積する電荷量が不足する可能性があり、約 $100\text{ nm}$ 以上では分解能が不足する可能性がある。

## 【 0 0 3 8 】

また本実施形態では、光導電層 1 7 は約 $30\text{ nm}$ の開口部 2 7 の領域のみ光照射によって電気抵抗が減少する。したがって、比較的大きな電極 2 5 を用いても開口部 2 7 の領域のみに電荷を注入することが可能であり、光照射により電気抵抗が減少しているために、高電圧をかけて電荷を注入する必要もない。また、記録層 1 6 に注入された電荷は光が照射されない状態では光導電層 1 7 の抵抗が高いため、安定に保持される。

## 【 0 0 3 9 】

また本実施形態の記録媒体 2 2 では、記録層 1 6 が、電荷蓄積領域 1 4 と電気絶縁性領域 1 5 から成り、2つの電荷蓄積領域 1 4 の間に電気絶縁性領域 1 5 が存在するためにこの電気絶縁性領域 1 5 が壁となり、記録層 1 6 中の電荷の移動がなくなる。これにより電荷の保存状態がさらによくなり、微小な記録ピットへの記録が可能となる。

## 【 0 0 4 0 】

また本実施形態の記録媒体 2 2 では、基板 1 1 と記録層 1 6 の間に、導電層 1

2と絶縁層13を具備する。これにより、導電層12に記録層16と逆符号のミラー電荷が蓄積するために、記録電荷が安定に保存でき、また記録電荷の量を多くすることが可能となる。

#### 【0041】

また本実施形態では、光ファイバー24の先端に微小な開口部27を設けることにより、この開口部27から記録媒体22に照射される光が近接場光となる。近接場光とは、物体に光を照射した時、その物質表面に浸み出す非伝搬光である。物質に光が照射されると物質中に誘起双極子が発生するが、このうち、表面付近で互いに近接する誘起双極子間の電気力線が近接場光である。近接場光を用いることにより、光照射スポットを極めて微小にすることが可能となる。近接場光の発生方法としては微小開口を有するプローブを用いる方法、ソリッドイマージョンレンズを用いる方法、アンチモンなどの相変化媒体の非線形的な温度一屈折率応答を利用する方法、金属微粒子のプラズモン共鳴を利用する方法などを用いることもでき、その方法は限定されない。

#### (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断面図を図3に示す。

#### 【0042】

本実施形態の記録媒体は、図3のように、基板11と、基板11上の導電層12、導電層12上の絶縁層13、絶縁層13上の電荷蓄積領域の分散された記録層16と、記録層16上の光導電層17から成る。

#### 【0043】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について、製造方法に沿って説明する。

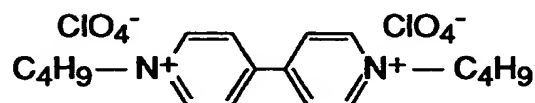
#### 【0044】

まず基板11は、光学研磨された直径約120mm、厚さ約1.2mmのガラスディスクを用い、この基板11上に導電層12としてAl膜を約200nmの膜厚となるよう蒸着する。その上に絶縁層13としてSiO<sub>2</sub>膜を約200nmの膜厚となるようスパッタする。

#### 【0045】

絶縁層 13 上には、下記（化 3）で示されるアクセプター性の有機色素分子を、絶縁性のポリスチレンに分散した膜をスピコートで厚さ約 100 nm で成膜し、記録層 16 とする。有機色素分子部分が電荷蓄積領域となる。

【化 3】



（化 3）

【0046】

その上に、上記（化 2）で示される物質をスピコートし、厚さ約 60 nm の膜を得、光導電層 17 とする。

【0047】

次に、この記録媒体に対して、図 2 で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー 23、光ファイバー 24 を用い、電圧印加手段として電極 25 を用いる。また再生手段として微小 FET センサーヘッド 28 を用いる。なお、図 2 の拡大図に示すように、光ファイバー 24 の先端部分は細くなっており、開口部 27 が設けられている。なお、記録手段は消去手段も兼ねている。

【0048】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 5000 rpm で回転させながら、波長約 620 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介してこの光ファイバー 24 の細くした先端の直径約 50 nm の開口部 27 から、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射する。近接場光を照射することにより、絶縁体である光導電層 17 の、近接場光を照射された部分の導電性が増加し、近接場光の照射と同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 -10 V 印加して、電荷を記録層 16 に注入する。光ファイバー 24 と電極 25 はマウント 26 により固定されている。上述

のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

#### 【0049】

次に再生を行う。注入された電荷を微小 F E T センサーヘッド 28 で直接読み出す。そして約 80 度で約 1 週間放置後、再び注入された電荷を微小 F E T センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷量は、約一週間前と比べ約 10 % の低下が見られたが、約 30 d B の S / N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

#### 【0050】

次に消去を行う。モーター 21 を用いて、記録媒体 22 を約 5000 r p m で回転させながら、半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介して、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 4 V 印加して、電荷を記録層 16 から排出する。微小 F E T センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

#### 【0051】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒体に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい情報に応じた、4 V（電荷の排出）と -10 V（電荷の注入）の電圧パルスを電極 25 により印加することによりオーバーライトが可能となる。

#### 【0052】

本実施形態では、記録層 16 は、絶縁性のポリスチレン中に電荷を蓄積することが可能な材料が電荷蓄積領域として分散されたものである。このようにすることで、結晶性の分子で膜状になり難いものでも、電荷蓄積領域に用いることが出来る。

#### （第 3 の実施形態）

次に、本発明の第 3 の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断



面図を図 4 に示す。

【0053】

本実施形態の記録媒体は、図 4 のように、基板 1 1 と、基板 1 1 上の導電層 1 2、導電層 1 2 上の絶縁層 1 3、絶縁層 1 3 上の電荷蓄積領域と光導電領域の分散された、光導電・記録層 4 1 から成る。

【0054】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について、製造方法に沿って説明する。

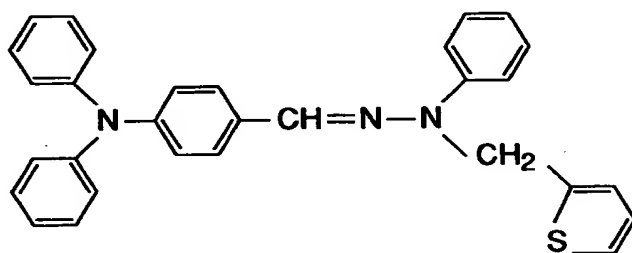
【0055】

まず基板 1 1 は、光学研磨された直径約 1 2 0 m m、厚さ約 1 . 2 m m のガラスディスクを用い、この基板 1 1 上に導電層 1 2 として A l 膜を約 2 0 0 n m の膜厚となるよう蒸着する。その上に絶縁層 1 3 として S i O <sub>2</sub> 膜を約 2 0 0 n m の膜厚となるようスパッタする。

【0056】

絶縁層 1 3 上には、下記（化 4）で示されるドナー性の有機色素分子と、下記（化 5）で示される光導電性の分子を、絶縁性のポリスチレンに分散した膜をスピコートにより厚さ約 3 0 n m で成膜し、光導電・記録層 4 1 とする。光導電・記録層 4 1 中、上記の有機色素分子が電荷蓄積領域を形成し、光導電性の分子が光導電領域を形成する。

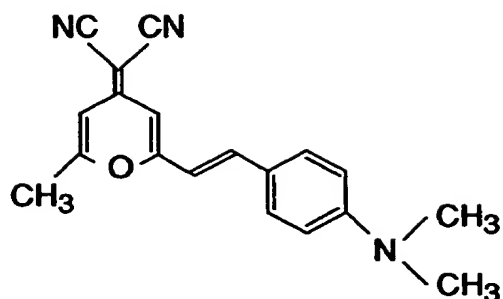
【化 4】



(化 4)

【0057】

【化 5】



(化 5)

【0058】

次に、この記録媒体に対して、図 2 で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー 23、光ファイバー 24 を用い、電圧印加手段として電極 25 を用いる。また、再生手段としては微小 FET センサーヘッド 28 を用いる。なお、図 2 の拡大図に示すように、光ファイバー 24 の先端部分は細くなっており、開口部 27 が設けられている。また、記録手段は消去手段も兼ねている。

【0059】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 5000 rpm で回転させながら、波長約 470 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介してこの光ファイバー 24 の細くした先端の直径約 80 nm の開口部 27 から、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 10 V 印加して、電荷を光導電・記録層 41 に注入する。光ファイバー 24 と電極 25 はマウント 26 により固定されている。上述のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

【0060】

次に再生を行う。注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で直接読み

出す。そして約 80 度で約 1 週間放置後、再び注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷量は、約一週間前と比べ約 10 % の低下が見られたが、約 30 dB の S/N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

#### 【0061】

次に消去を行う。モーター 21 を用いて、記録媒体 22 を約 5000 rpm で回転させながら、半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介して、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 -4 V 印加して、電荷を光導電・記録層 41 から排出する。微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

#### 【0062】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒体に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい記録に応じた、-4 V（電荷の排出）と 10 V（電荷の注入）の電圧パルスを電極 25 により印加することによりオーバーライトが可能となる。

#### 【0063】

本実施形態では、電荷を蓄積する事が可能な材料を含む電荷蓄積領域と光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する、単層の光導電・記録層 41 を形成する。このことから、光導電層と記録層の 2 層構造とするよりも、工程が減少し、製造が容易となる。光導電・記録層 41 中に分散される電荷蓄積領域は、目的とする記録ピットのサイズよりも十分小さいことが好ましく、また、分散状態も均一であることが好ましい。また、光導電・記録層 41 としては、光照射時の導電性と光非照射時の絶縁性との兼ね合い、また、電荷の蓄積量と分解能との兼ね合いから、膜厚は約 10 ～ 約 200 nm 程度であることが好ましい。

#### （第 4 の実施形態）

次に、本発明の第 4 の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断

面図を図 5 に示す。

【0064】

本実施形態の記録媒体は、図 5 のように、基板 11 と、基板 11 上の導電層 12、導電層 12 上の絶縁層 13、絶縁層 13 表面に形成される記録ピット 51 と、光導電層 17 から成る。

【0065】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について製造方法に沿って説明する。

【0066】

まず基板 11 は、光学研磨された直径約 120 mm、厚さ約 1.2 mm のガラスディスクを用い、この基板 11 上に導電層 12 として Al 膜を約 500 nm の膜厚となるよう蒸着する。

【0067】

次に、SiC で作成した、先端径が約 3 nm で突起が約 13 nm 間隔ごとに作成されたスタンプを、導電層 12 上に押しつけて傷をつける。傷をつけた導電層 12 としての Al 膜を希硫酸中で陽極酸化することにより、酸化と化学エッチングが同時に行われる。そして Al 膜の表面は酸化作用により約 80 nm の膜厚の  $Al_2O_3$  膜となり、化学エッチング作用により、直径約 10 nm、深さ約 20 nm の穴が、 $Al_2O_3$  膜の表面に穴の中心間距離が約 13 nm の配列となるように形成される。 $Al_2O_3$  膜は絶縁層 13 として作用する。

【0068】

次に、真空下で Se を溶融してこの穴に充填し、記録ピット 51 とする。穴からはみ出た Se は、記録媒体を加熱しながら約 200 rpm で回転させ、遠心除去する。その上に、光導電層 17 として CdSe を厚さ約 10 nm でスパッタする。

【0069】

次に、この記録媒体に対して、図 2 で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー 23、光ファイバー 24 を用い、電圧印加手段として電極 25 を用いる。また、再生手段として微小 FET センサーヘッド 28 を用いる。なお、図 2

の拡大図に示すように、光ファイバー 24 の先端部分は細くなっており、開口 27 が設けられている。なお、記録手段は消去手段も兼ねている。

#### 【0070】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 3000 rpm で回転させながら、波長約 670 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介してこの光ファイバー 24 の細くした先端の直径約 10 nm の開口部 27 から、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射する。近接場光を照射することにより、絶縁体である光導電層 17 の、近接場光を照射された部分の導電性が増加し、近接場光の照射と同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 -10 V 印加して、電荷を記録層 16 に注入する。光ファイバー 24 と電極 25 はマウント 26 により固定されている。上述のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

#### 【0071】

次に再生を行う。注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で直接読み出す。そして約 80 度で約 1 週間放置後、再び注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷量は、約 1 週間前と比べ約 5 % の低下が見られたが、約 30 dB の S/N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

#### 【0072】

次に消去を行う。モーター 21 を用いて、記録媒体 22 を約 3000 rpm で回転させながら、半導体レーザー 23 から光ファイバー 24 を介して、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 5 V 印加して、電荷を記録層 16 から排出する。微小 FET センサーヘッド 28 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

#### 【0073】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒体 22 に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい情報に応じた、5 V（電荷の排出）と -10 V（電荷の注入）の電圧パルスを電極 25 により印加することによりオーバーライトが可能となる。

## 【0074】

本実施形態では、記録ピット 51 を決められた位置に作成した為、記録ピット 51 の位置を記録した情報を読み込むことにより、記録ヘッドのブレ等による位置補正などが可能となる。さらに各記録ピット 51 は、絶縁層 13 に囲まれており S/N 比が高いため、記録ピット 51 を小さくすることが出来、高密度記録が可能となる。

## （第 5 の実施形態）

次に、本発明の第 5 の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断面図を図 6 に示す。

## 【0075】

本実施形態の記録媒体は、図 6 のように、基板 11 と、基板 11 上の導電層 12、導電層 12 上の絶縁層 13、絶縁層 13 表面に形成される記録ピット 51 と、光導電層 17 から成る。

## 【0076】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について製造方法に沿って説明する。

## 【0077】

まず基板 11 は、光学研磨された直径約 120 mm、厚さ約 1.2 mm のガラスディスクを用い、この基板 11 上に導電層 12 として Al 膜を約 500 nm の膜厚となるよう蒸着する。

## 【0078】

次に、SiC で作成した、先端径が約 3 nm で突起が約 100 nm 間隔ごとに作成されたスタンプを、絶縁層 13 上に押しつけて傷をつける。傷をつけた導電層 12 としての Al 膜を希硫酸中で陽極酸化することにより、酸化と化学エッチングが同時に行われる。そして Al 膜の表面は、酸化作用により約 100 nm の膜厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜となり、化学エッチング作用により、直径約 80 nm、深さ

約 80 nm の穴が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の表面に穴の中心間距離が約 100 nm の配列となるように形成される。そして  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は、絶縁層 13 として作用する。

## 【0079】

次に、真空下で Se を溶融してこの穴に充填し、記録ピット 51 とする。穴からはみ出た Se は、記録媒体を加熱しながら約 200 rpm で回転させ、遠心除去する。その上に、光を吸収する際に、光強度により導電性が非線形的に変化する光導電層 17 として  $\beta$  型フタロシアニンを分散させたポリカーボネートのクロロホルム溶液をスピンコートし、厚さ約 30 nm とする。

## 【0080】

次に、この記録媒体に対して、図 7 で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。図 7 では図 2 と同様な部分については同じ番号を付し、説明を省略する。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー 23、レンズ 71 を用い、電圧印加手段として電極 25 を用いる。また、再生手段として微小 FET センサーヘッド 28 を用いる。このような構成により、半導体レーザー 23 の照射径よりも小さい記録ピット 51 単位の記録を行う。なお、記録手段は消去手段を兼ねている。

## 【0081】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 3000 rpm で回転させながら、波長約 620 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 からの光をレンズ 71 で照射径を約 600 nm に絞って、記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、同時に電極 25 からパルス状に電圧を約 -20 V 印加して、電荷を記録ピット 51 に注入する。上述のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

## 【0082】

次に再生を行う。注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 28 で直接読み出したところ、約 80 nm の記録ピット 51 単位での記録が可能であることが分かった。これは、レーザー光の照射径は約 600 nm と大きくても、光の強度分布がガウスのであることから、光導電層 17 に光の強さに非線形的に応答する材

料を用いているため、光照射された部分の中心部のみにおいて、光導電層 1 7 の光吸収によって導電性が非線形的に変化したためである。上述のように、記録媒体 2 2 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

## 【 0 0 8 3 】

約 8 0 度で約 1 週間放置後、注入された電荷を再度読み出したところ、電荷量は、約 1 週間前と比べ約 5 % の低下が見られたが、約 3 0 d B の S / N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。

## 【 0 0 8 4 】

次に消去を行う。モーター 2 1 を用いて、記録媒体 2 2 を約 3 0 0 0 r p m で回転させながら、半導体レーザー 2 3 からの光をレンズ 7 1 で照射径を約 6 0 0 n m に絞って、記録媒体 2 2 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 2 5 からパルス状に電圧を約 1 0 V 印加して、電荷を記録ピット 5 1 から排出する。微小 F E T センサーヘッド 2 8 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 2 2 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

## 【 0 0 8 5 】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒体に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい情報に応じた、1 0 V (電荷の排出) と - 2 0 V (電荷の注入) の電圧パルスを電極 2 5 により印加することによりオーバーライトが可能となる。

本実施形態の記録媒体 2 2 では、光導電層 1 7 の導電度が、光強度に対して非線形的に変化することを特徴としている。これにより導電度が上昇するスポットサイズを、光の照射スポットのサイズよりも小さくすることが可能であり、いわゆる超解像記録が可能となる。

## (第 6 の実施形態)

次に、本発明の第 6 の実施形態について説明する。本実施形態の記録媒体の断面図を図 8 に示す。

## 【 0 0 8 6 】



本実施形態の記録媒体は、図 8 のように、基板 1 1 と、基板 1 1 上の導電層 1 2、導電層 1 2 上の光導電層 1 7、光導電層 1 7 上の電荷蓄積領域 1 4 と電気絶縁性領域 1 5 から成る記録層 1 6 と、記録層 1 6 上の保護膜 8 1 から成る。

【0 0 8 7】

次に、本実施形態の記録媒体の各部について製造方法に沿って説明する。

【0 0 8 8】

まず基板 1 1 は、光学研磨された直径約 1 2 0 m m、厚さ約 1 . 2 m m のガラスディスクを用い、この基板 1 1 上に導電層 1 2 として A l 膜を約 2 0 0 n m の膜厚となるよう蒸着する。

【0 0 8 9】

導電層 1 2 上には、上記（化 2）で示される物質からなる光導電層 1 7 をスピコートし、厚さ約 3 0 n m の膜を得る。

【0 0 9 0】

その上に、電子線レジストとしてポリジイソブチルフマレートを厚さ約 2 0 n m でスピコートし、E B 描画装置を用いて電子線を照射し、直径約 8 0 n m の円領域を中心が約 1 2 0 n m 間隔ごととなるようにする。これをエタノールで現像し、電気絶縁性領域 1 5 とする。

【0 0 9 1】

次に上記（化 1）で示されるドナー性の有機色素分子を全面に蒸着する。このドナー性の有機色素分子は、電気絶縁性領域 1 5 上、つまり凸部にも、その周りの凹部にも蒸着されるが、蒸着後、窒素雰囲気中約 8 0 度で約 1 時間加熱することにより、有機色素分子は電気絶縁性領域 1 5 の周りの凹部に流れ込み、電荷蓄積領域 1 4 が形成され、記録層 1 6 となる。さらにその上に保護膜 8 1 として、ポリイミド膜を約 1 0 n m 塗布成膜する。

【0 0 9 2】

次に、この記録媒体に対して、図 9 で示す装置で情報の書き込み、読み出し、そして消去を行う。図 9 では図 2 と同様な部分については同じ番号を付し、説明を省略する。本実施形態では、記録手段としては、光照射手段として半導体レーザー 2 3、光ファイバー 9 1 を用い、電圧印加手段として電極 9 2 を用い、スラ

イダー 94 によって電極 92 を浮上させる。また再生手段として微小 FET センサーヘッド 93 を用いる。なお、図 9 の拡大図に示すように、光ファイバー 91 の先端部分は細くなっており、開口部 96 が設けられている。また、記録手段は消去手段を兼ねている。

#### 【0093】

まず、書き込み、つまり記録を行う。モーター 21 を用いて、ディスク状の記録媒体 22 を約 4000 rpm で回転させながら、波長約 620 nm、出力約 1 mW の半導体レーザー 23 から光ファイバー 91 を介してこの光ファイバー 91 の細くした先端の直径約 80 nm の開口部 96 から、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射する。近接場光を照射することにより、絶縁体である光導電層 17 の、近接場光を照射された部分の導電性が増加し、近接場光の照射と同時に電極 92 からパルス状に電圧を約 10 V 印加して、電荷を記録層 16 に注入する。なお、図 9 に示すように、光ファイバー 91 のヘッド、電極 92、微小 FET センサーヘッド 93、及びスライダー 94 は、フライングヘッド 95 に集積されている。フライングヘッド 95 はスライダー 94 によって浮上し、電極 92 と記録媒体 22 は接触しない。上述のように、記録媒体 22 に光を照射し電圧を印加する事により電荷を注入する記録ステップによって、本実施形態の記録方法は実現される。

#### 【0094】

次に再生を行う。注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 93 で直接読み出す。そして約 80 度で約 1 週間放置後、再び注入された電荷を微小 FET センサーヘッド 93 で読み出したところ、電荷量は、約 1 週間前と比べ約 3% の低下が見られたが、約 30 dB の S/N 比が得られ、情報は安定に記録されていると言える。上述のように、記録媒体 22 に蓄積された電荷を読み出す再生ステップによって、本実施形態の再生方法は実現される。

#### 【0095】

次に消去を行う。モーター 21 を用いて、記録媒体 22 を約 4000 rpm で回転させながら、半導体レーザー 23 から光ファイバー 91 を介して、近接場光を記録媒体 22 にスパイラル状に照射し、それと同時に電極 92 からパルス状に

電圧を約 $-3\text{ V}$ 印加して、電荷を記録層 1 6 から排出する。微小 F E T センサーヘッド 9 3 で読み出したところ、電荷の蓄積により記録された情報が消去されたことが確認された。上述のように、記録媒体 2 2 に蓄積された電荷を排出する消去ステップによって、本実施形態の消去方法は実現される。

## 【 0 0 9 6 】

また、記録と消去を別々に行なうのではなく、電荷を蓄積させた状態の記録媒体に、情報をオーバーライトすることも出来る。その際は、新たに加えたい情報に応じた、 $-3\text{ V}$ （電荷の排出）と $10\text{ V}$ （電荷の注入）の電圧パルスを電極 9 2 により印加することによりオーバーライトが可能となる。

## 【 0 0 9 7 】

本実施形態のように、光導電層 1 7 が記録層 1 6 の下部にある場合には、電荷は基板 1 1 上の導電層 1 2 から注入される。この場合にも光導電層 1 7 は光照射によって光スポットの領域のみ電気抵抗が減少し、保護膜 8 1 上の電極からの電圧の印加によって、導電層 1 2 から電荷が注入される。光導電層 1 7 が記録層 1 6 の上部にある場合にはヘッドの電極 9 2 から電荷が注入されるためヘッドが接触する必要がある。しかし、光導電層 1 7 が記録層 1 6 の下部にある場合には、ヘッドの電極 9 2 は単に電圧を印加すればよいだけであり、電極 9 2 が記録媒体 2 2 に接触しない為、摩耗の可能性やヘッドが吸着して動かなくなる可能性を小さくすることができる。また記録層 1 6 を平坦化する必要もないことから、記録層 1 6 上の保護膜 8 1 は厚い必要がなく、高電圧をかけずに電荷を注入することが出来る。

## 【 0 0 9 8 】

また、記録層 1 6 に蓄積された電荷を読み出す方法として、上記に示した実施形態の方法以外にも、例えば原子間力顕微鏡（A F M）を用いて静電気力を測定する方法、電気容量の変化を測定する方法、記録を破壊しないような強度や波長を持った光を照射して吸収光や反射光、蛍光の強度変化や波長変化を測定する方法などでも良く、その方法は限定されない。

## 【 0 0 9 9 】

また、本発明に係る記録媒体、記録装置は、例えば D V D R A M のようにこれ

らが分離可能な、リムーバブル型のものであってもよいし、例えばHDDのような一体型のものであっても良い。

【0100】

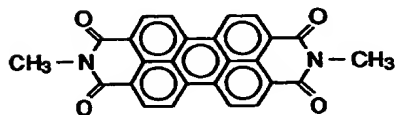
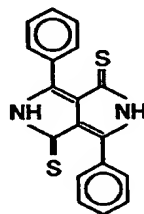
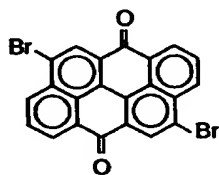
なお、本発明の光を吸収して導電性が増加する材料としては、有機物、無機物等さまざまであり、一般に光非照射下では絶縁性が高く、光照射により導電度が急激に上がるものが好ましい。また、その応答もできるだけ早い方が好ましく、約100MHz～約1GHz以上が好ましい。

【0101】

具体的には、有機物では、下記の(A1)から(A6)に示した化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

【化6】

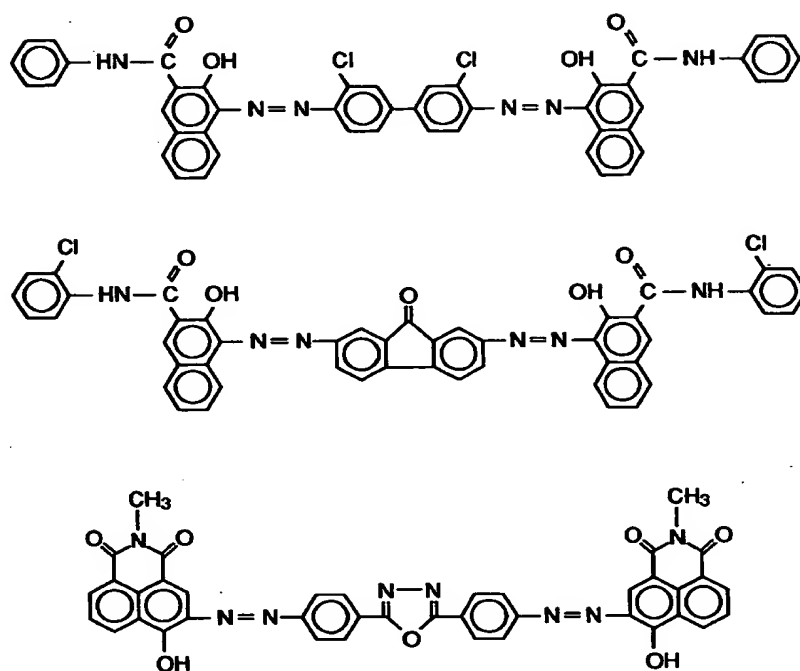
(A1) 縮合多環系顔料



【0102】

【化 7】

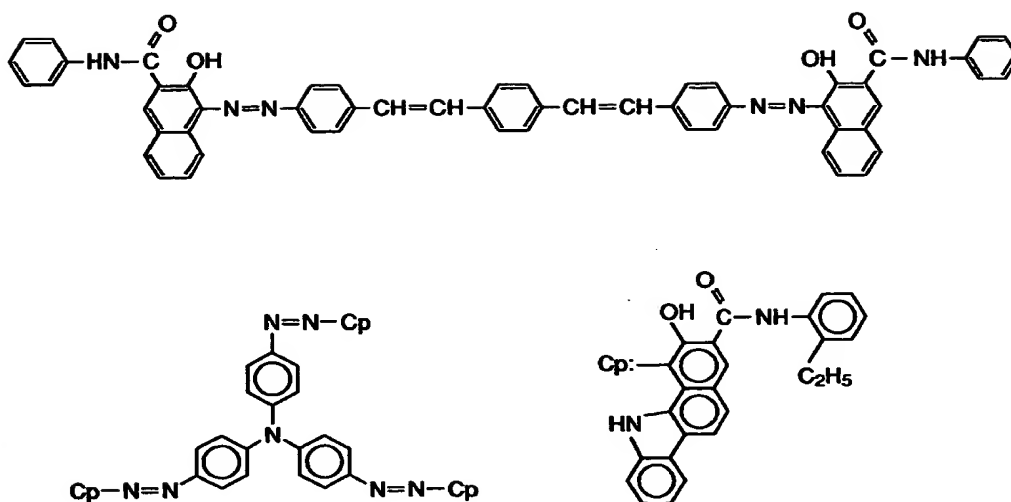
(A2) ビス及びトリシアゾ系顔料



【 0 1 0 3 】

【化 8】

(A2) つづき



【 0 1 0 4 】

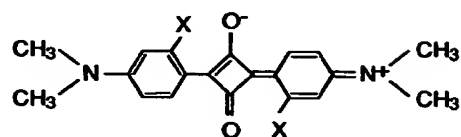
【化 9】

(A3) フタロシアニン系顔料

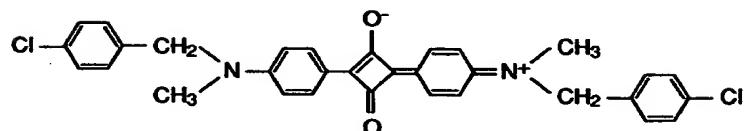
$\alpha$ 型H<sub>2</sub>Pc,  $\tau$ 型H<sub>2</sub>Pc,  $\epsilon$ 型CuPc, VOPc, TiOPc

AlClPc, ClGaPc, HOGaPc

(A4) スクエアリリウム色素



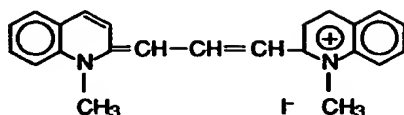
(X : H, CH<sub>3</sub>, OH)



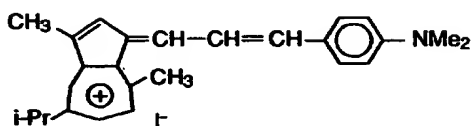
【 0 1 0 5】

【化 10】

## (A5) シアニン色素



## (A6) アズレニウム塩色素



【0106】

また無機物では、Si、Se、Geや、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などの酸化物、AlGaAs、GaAs、AlInAs、GaInAs、GaInP<sub>2</sub>、InP、PbS、ZnS、ZnSSe、ZnTe、As<sub>2</sub>SeTe<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、CdS、CdTe、ZnCdTe、CdSSe、CdSe、CuInSe<sub>2</sub>、CuSなどの合金もしくは化合物があるが、これらに限定しない。

【0107】

これらの材料はそのまま単独で用いても良く、また混合したり、また種々のマトリックス中に分散させて用いることも可能である。

【0108】

本発明の電荷を蓄積することが可能な材料としては、蓄積する電荷が電子の場合は、光導電層の伝導帯やLUMOのエネルギーレベルに対して、記録層や記録領域の伝導帯やLUMOのエネルギーレベルが低いことが必要である。蓄積する電荷が正孔の場合は、光導電層の価電子帯やHOMOのエネルギーレベルに対して、記録層や記録領域のそれが高いことが必要である。

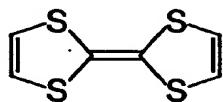


【0109】

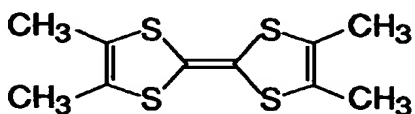
具体的な材料としては有機物、無機物等さまざまであり、例えば、有機物では具体的には以下の構造式 (B1) から (B7)、または (C1) から (C5) に示されるドナー性もしくはアクセプタ性の色素骨格を有する分子が好ましい。

【化11】

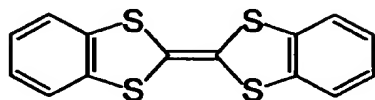
(B1) フルバレン型ドナー



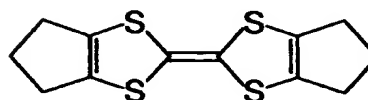
TTF



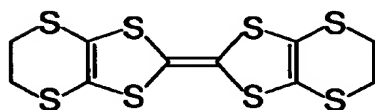
TMTTF



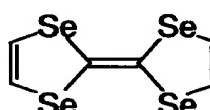
DBTTF



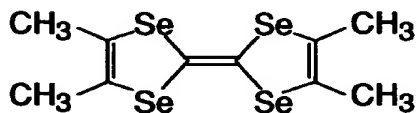
MHTTF



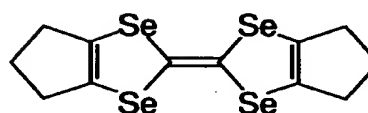
BEDT-TTF



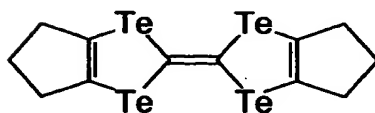
TSF



TMTSF



HMTSF

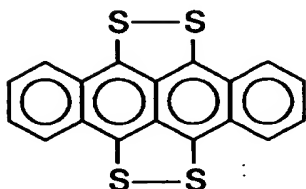


HMTTeF

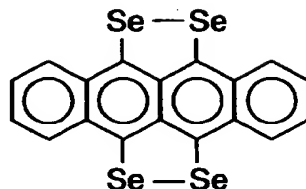
【0110】

【化 1 2】

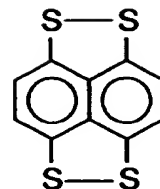
(B2) イオウ含有ヘテロ環式ドナー



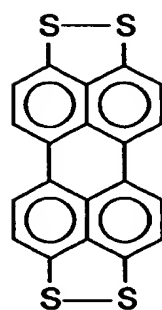
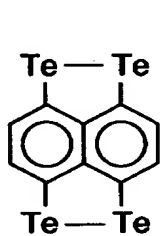
テトラチオテトラセン (TTT)



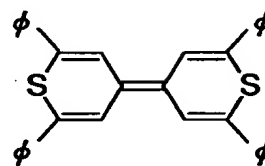
テトラセレンテトラセン (TST)



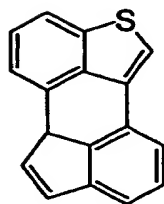
テトラチオナフタレン



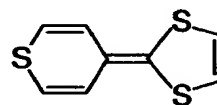
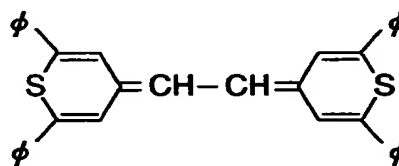
テトラチオペリレン



テトラフェニルビチオピラニデン (BTP)



ビベンゾチオフエン (BBT)

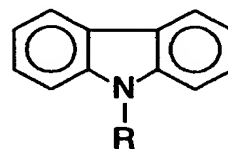
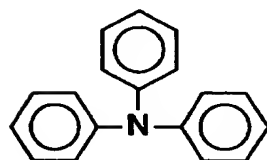
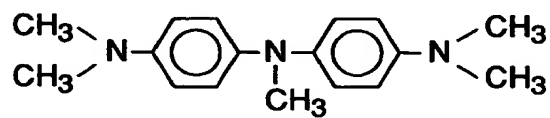
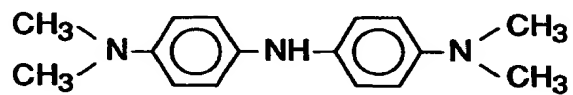
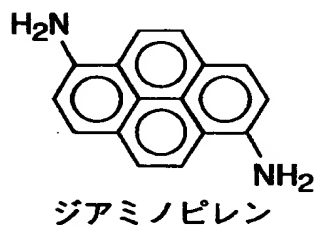
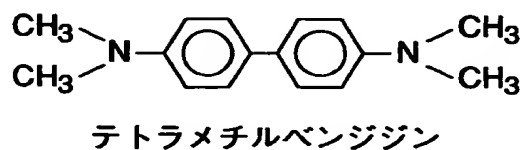
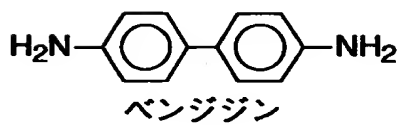
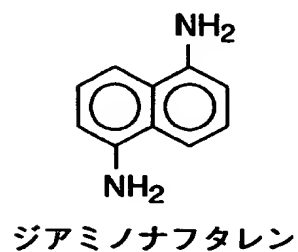
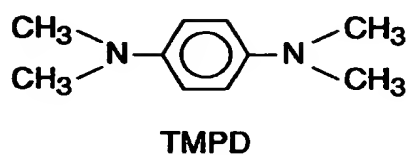
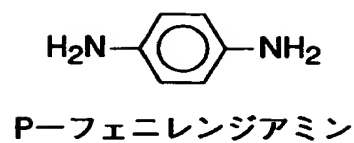
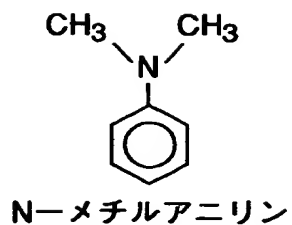
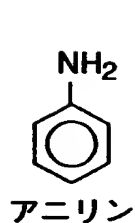


[ $\phi$  はフェニル基]

【0 1 1 1】

【化 13】

(B3) アミン型ドナー

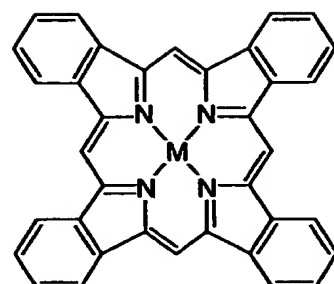
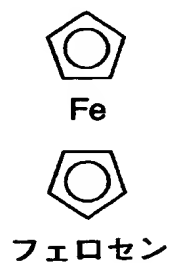


[Rは水素原子またはアルキル基]

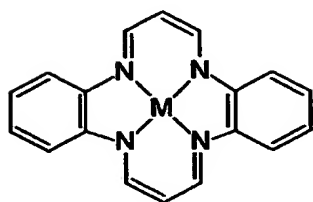
【0112】

【化 1 4】

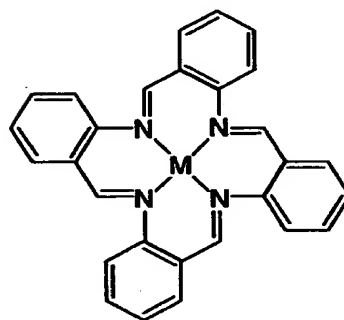
(B4) 金属錯体型ドナー



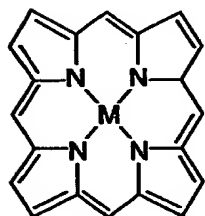
フタロシアニン M (Pc)



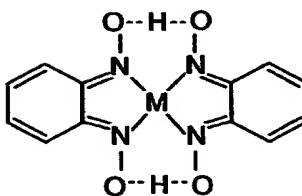
Ni (dbtaa)



M (TAAB)



ポルフィリン



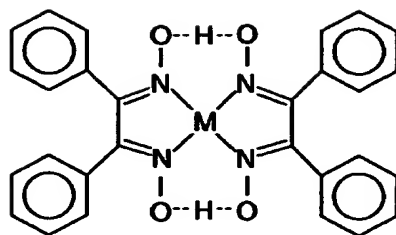
M (bqd)<sub>2</sub>

[Mは金属原子]

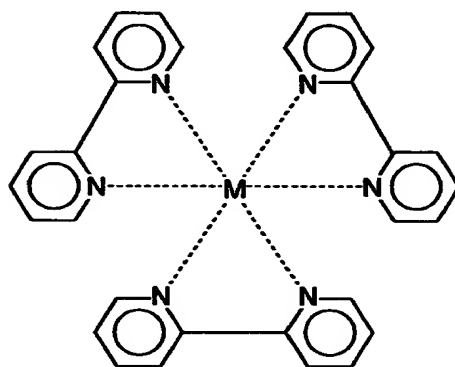
【0 1 1 3】

【化 15】

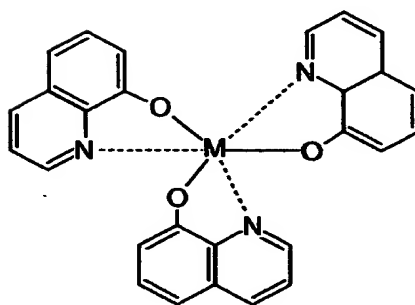
(B4) つづき



M (bpq) <sub>2</sub>



M (bpy) <sub>3</sub>

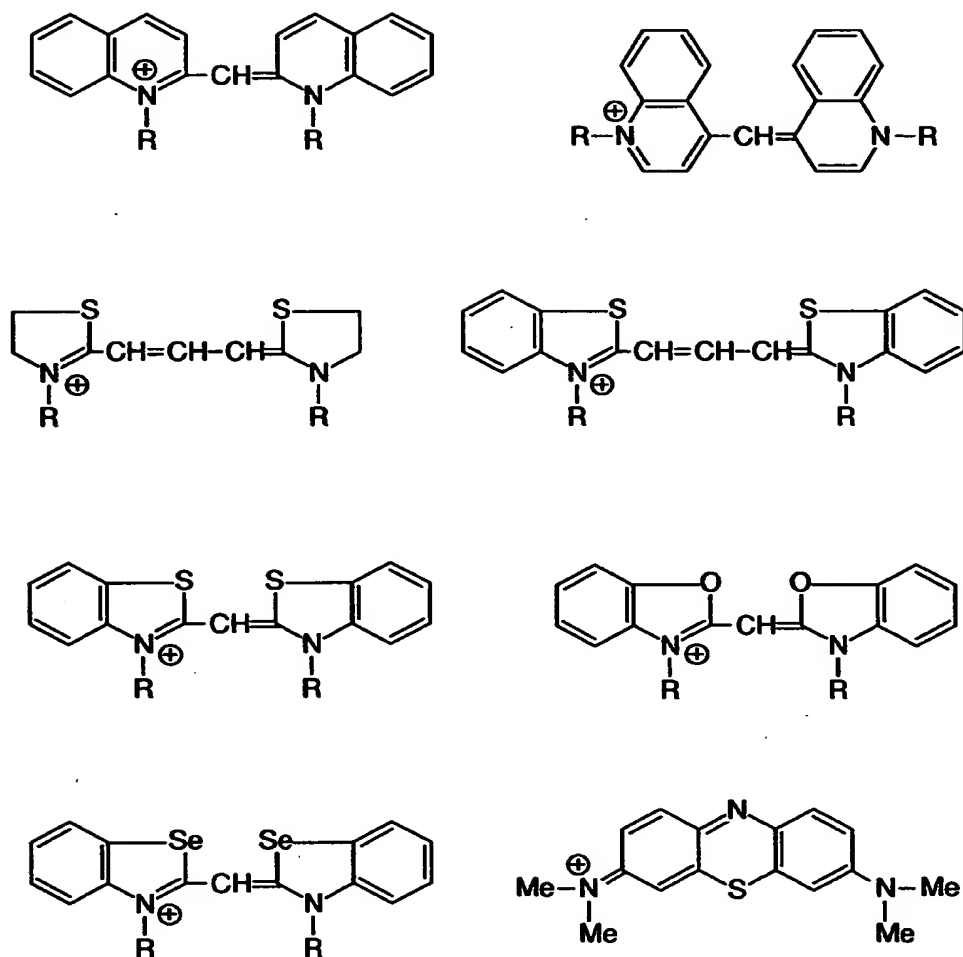


[Mは金属原子]

【0114】

【化 16】

(B5) シアニン色素ドナー

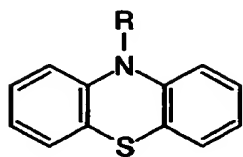


[Meはメチル基、Rは水素原子またはアルキル基]

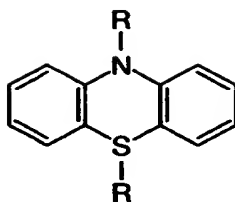
【0115】

【化 1 7】

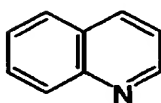
(B6) 窒素含有ヘテロ環式ドナー



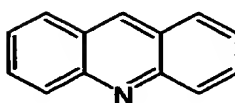
フェノチアジン



フェナジン



キノリン



アクリジン

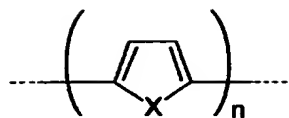
【0 1 1 6】

【化 1 8】

(B7) ポリマー型ドナー



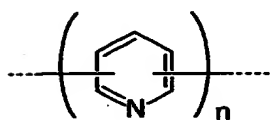
ポリアセチレン



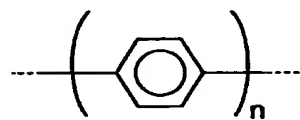
ポリピロール [X=N]

ポリチオフェン [X=S]

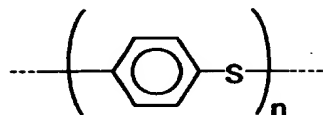
ポリフラン [X=O]



ポリピリジン



ポリ-p-フェニレン



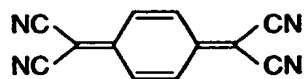
ポリ-p-フェニレンスルフィド

【0 1 1 7】

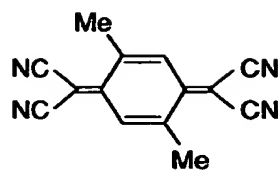


【化 1 9】

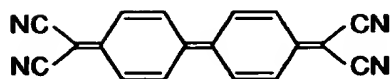
(C1) シアノ化合物型アクセプター



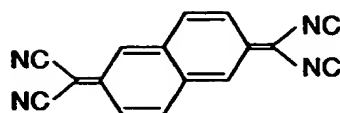
TCNQ



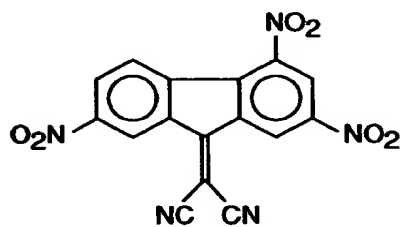
Me<sub>2</sub>TCNQ



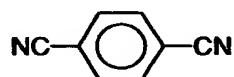
TCNDQ



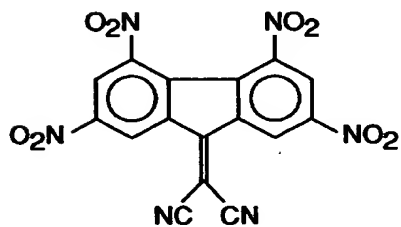
TNAP



DTF



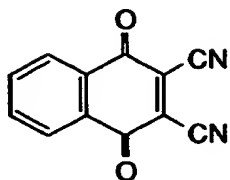
ジシアノベンゼン (PCNB)



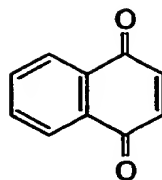
【 0 1 1 8 】

【化 2 0】

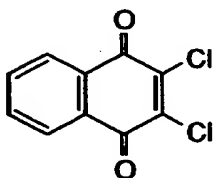
(C2) キノン型アクセプター



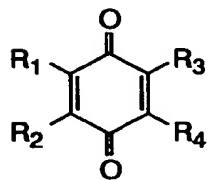
ジシアノナフトキノ



ナフトキノ



2,3-ジクロロナフトキノ

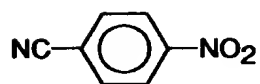


( $R_1$ — $R_4$ は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アセチル基またはホルミル基を示す。)

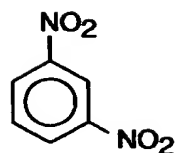
【0 1 1 9】

【化 21】

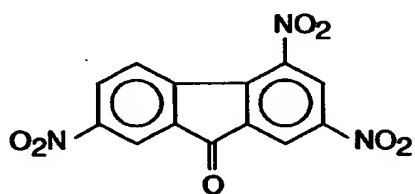
(C3) ニトロ化合物型アクセプター



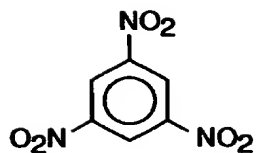
p-ニトロシアノベンゼン



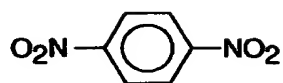
1,3-ジニトロベンゼン



TNF



1,3,5-トリニトロベンゼン

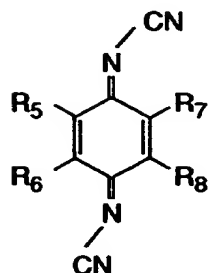


p-ジニトロベンゼン

【0120】

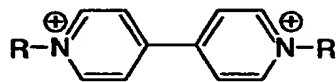
【化 2 2】

## (C4) キノジイミン型アクセプター



(R<sub>5</sub>—R<sub>8</sub>は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシ基、アセチル基またはホルミル基を示す。)

## (C5) ビオローゲン型アクセプター

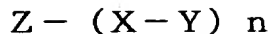


(Rは、アルキル基、アリール基を示す。)

【0 1 2 1】

これらの色素骨格を有する分子は製膜性を上げるために、これらの色素骨格を有する分子から成るポリマー、またはこれらの色素骨格を有する分子をYとする次の構造式を有した非晶質の低分子が望ましい。これらの分子はアモルファス性のため均一な薄膜ができやすくなる。

【0 1 2 2】



ここで、Zは芳香族骨格または脂肪族骨格であり、Yはドナー性を示す分子骨格またはアクセプター性を示す分子骨格であり、Xは単結合、エチレン結合、アミド、エステル結合等の結合基であり、nは1以上の整数である。ここでnが3以上であればガラス転移温度が25℃以上の安定な非晶質を形成しやすい。

#### 【0123】

また、無機化合物であれば例えば、Au、Al、Seなどの各種金属やその合金、Si、Cなどの半導体、S、SiCなどの絶縁体などがある。

#### 【0124】

これらの電荷蓄積性の材料はそのまま単独で用いてもよく、また混合したり、また種々のマトリックス中に分散させて用いても良い。マトリックスとしては電気絶縁性のポリマーなどが好ましい。

#### 【0125】

#### 【発明の効果】

以上の様に、本発明によれば、高電圧をかけずに超高密度記録が可能となる、記録媒体、記録装置および記録方法を提供する事が出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図2】 本発明の第1の実施形態に係る記録装置の構成図。

【図3】 本発明の第2の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図4】 本発明の第3の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図5】 本発明の第4の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図6】 本発明の第5の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図7】 本発明の第5の実施形態に係る記録装置の構成図。

【図8】 本発明の第6の実施形態に係る記録媒体の断面図。

【図9】 本発明の第6の実施形態に係る記録装置の構成図。

#### 【符号の説明】

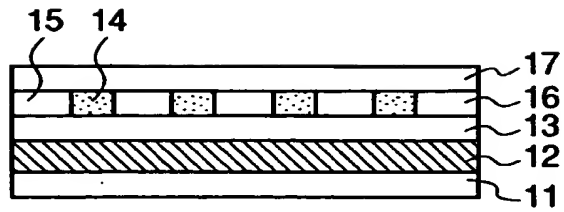
11…基板、

12…導電層、

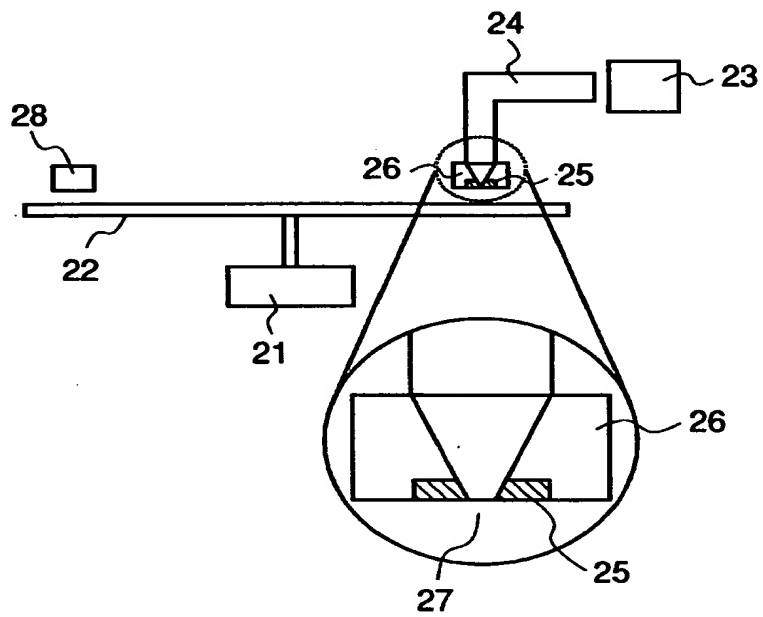
- 1 3 …絶縁層、
- 1 4 …電荷蓄積領域、
- 1 5 …電気絶縁性領域、
- 1 6 …記録層、
- 1 7 …光導電層、
- 2 1 …モーター、
- 2 2 …記録媒体、
- 2 3 …半導体レーザー、
- 2 4、9 1 …光ファイバー、
- 2 5、9 2 …電極、
- 2 6 …マウント、
- 2 7、9 6 …開口部
- 2 8、9 3 …微小 F E T センサーヘッド、
- 4 1 …光導電・記録層、
- 5 1 …記録ピット、
- 7 1 …レンズ、
- 8 1 …保護膜、
- 9 4 …スライダー、
- 9 5 …フライングヘッド。

【書類名】 図面

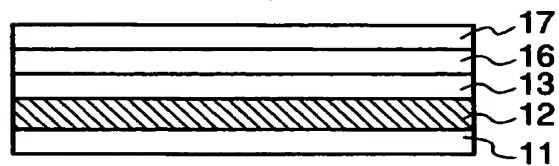
【図 1】



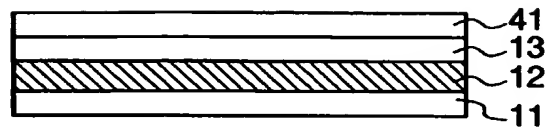
【図 2】



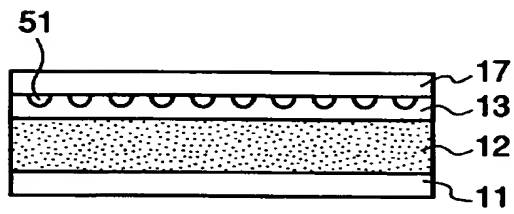
【図 3】



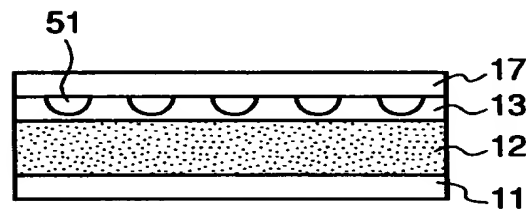
【図 4】



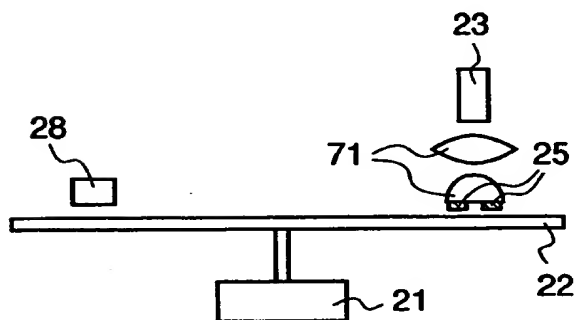
【図 5】



【図 6】

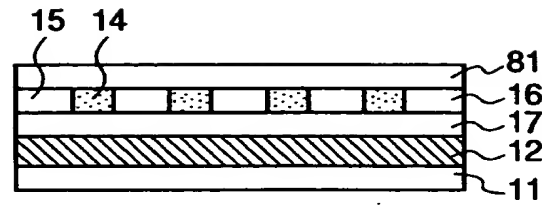


【図 7】

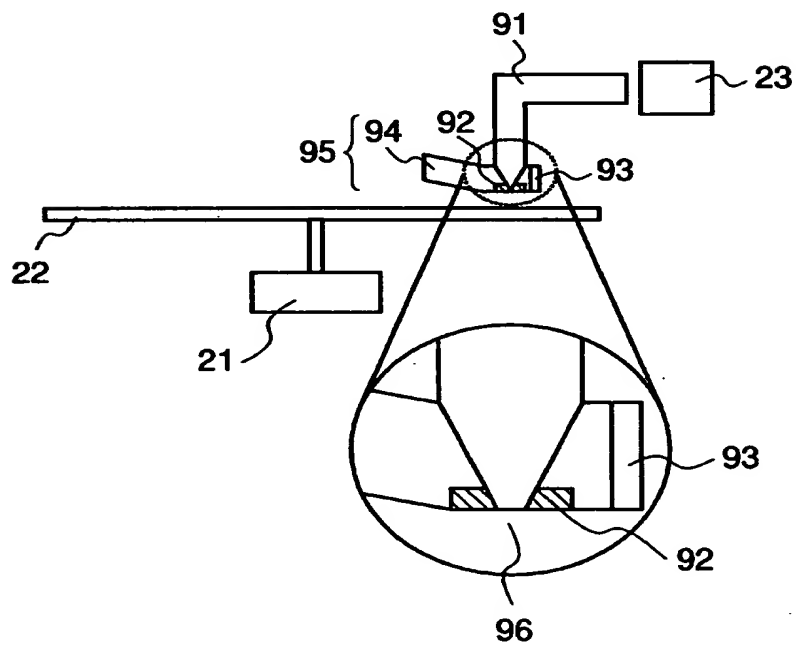




【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電圧をかけずに超高密度記録が可能となる、記録媒体、記録装置および記録方法を提供する。

【解決手段】 基板 1 1 と、基板 1 1 上に形成されかつ電荷を蓄積することが可能な材料を含む電荷蓄積領域を有する記録層 1 6 と、記録層 1 6 上に形成されかつ光を吸収して導電性が増加する材料を含む光導電領域を有する光導電層 1 7 とを具備することを特徴とする記録媒体。

【選択図】 図 1

特平 11-277456

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第277456号
受付番号	59900951752
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成11年10月 1日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 9月29日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名	株式会社東芝